

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-286586

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 25/08		C 0 8 L 25/08
B 2 9 C 43/24		B 2 9 C 43/24
C 0 8 L 33/08		C 0 8 L 33/08
33/10		33/10
51/04		51/04
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願平10-91718	(71) 出願人 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目 6 番41号
(22) 出願日	平成10年(1998) 4 月 3 日	(72) 発明者 大須賀 正宏 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱 レイヨン株式会社東京技術・情報センター 内 (72) 発明者 武井 精二 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱 レイヨン株式会社東京技術・情報センター 内
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カレンダー加工用樹脂組成物およびそれから得られるシート状成形品

(57) 【要約】

【課題】 カレンダー加工に適したスチレンー（メタ）アクリル樹脂系組成物を提供すること。

【解決手段】 スチレン系単量体（A-1-1）と（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルの少なくとも一種（A-1-2）とを共重合させて得られる重量平均分子量5万～20万の共重合体（A）重量平均分子量22万～400万のアクリル系重合体（B）、および共役ジエン系単位を主成分とするゴム状（共）重合体にスチレン系単量体および（メタ）アクリル酸エステルの少なくとも一種をグラフト重合して得られるグラフトゴム共重合体（C）とからなるカレンダー加工用樹脂組成物およびそれから得られるカレンダー成形品にある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系単量体（A-1-1）と（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルの少なくとも一種（A-1-2）とを共重合させて得られる重量平均分子量5万～20万の共重合体（A-1）40～100重量%およびゴム状重合体（A-2）0～60重量%からなる共重合体あるいは共重合体混合物（A）10～97.8重量%、重量平均分子量22万～400万のアクリル系重合体（B）0.2～30重量%、および共役ジエン系単位を主成分とするゴム状（共）重合体10にスチレン系単量体および（メタ）アクリル酸エステルの少なくとも一種をグラフト重合して得られるグラフトゴム共重合体（C）2～90重量%とからなるカレンダー加工用樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のカレンダー加工用樹脂組成物を使用して、カレンダー加工法によって得られるシート状成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カレンダー加工に適した樹脂組成物およびそれから得られるシート状成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】耐熱性が良好なスチレン系熱可塑性樹脂としてスチレンと（メタ）クリル酸（エステル）系単量体とを共重合させてなる共重合体が提案されている（特開昭58-96641号公報）。またさらに衝撃強度を良好にした上記のゴム変性樹脂（特開昭60-181157号公報）およびMBS樹脂等のグラフトゴムの添加も提案されている（特開昭61-163949号公報）。これらの樹脂は透明性、耐熱性、耐衝撃性の点において優れることから幅広い用途分野で使用されていた。他方、薄いシート状物を成形するには、カレンダー加工法が最も生産性が高い。そこでカレンダー加工により上記樹脂の特徴を損なうことなくシート状物に成形したいという要望があった。

【0003】しかしながら上記スチレン系樹脂は、加熱ロール上でのバンク（原料樹脂）の回り方が不規則になり得られるシート状物の表面が荒れて外観が悪くなる。

（バンク回りが悪い）、或いは高温ロールに巻き付いて剥がれ難くなる（ロールからの剥離性が悪い）といった問題があるため、カレンダー加工によるシート状物の成型は困難なのが現状であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】スチレン（メタ）アクリル酸（エステル）系樹脂が優れた性能であることから、カレンダー加工が可能になればより多くの分野での利用が可能になる。それ故、スチレン（メタ）アクリル酸（エステル）系樹脂本来の性能を損なわず、かつバンク回りやロールからの離形性の良い、カレンダー加工

に適したスチレン（メタ）アクリル酸系樹脂の開発が望まれていた。

【0005】本発明の目的は、カレンダー加工に適したスチレン（メタ）アクリル樹脂系組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、スチレン系単量体（A-1-1）と（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルの少なくとも一種（A-1-2）とを共重合させて得られる重量平均分子量5万～20万の共重合体（A-1）40～100重量%およびゴム状重合体（A-2）0～60重量%からなる共重合体あるいは共重合体混合物（A）10～97.8重量%、重量平均分子量22万～400万のアクリル系重合体（B）0.2～30重量%、および共役ジエン系単位を主成分とするゴム状（共）重合体にスチレン系単量体および（メタ）アクリル酸エステルの少なくとも一種をグラフト重合して得られるグラフトゴム共重合体（C）2～90重量%とからなるカレンダー加工用樹脂組成物およびそれから得られるカレンダー成形品にある。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるスチレン系単量体（A-1-1）と（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルの少なくとも一種（A-1-2）とを共重合させて得られる共重合体（A-1）は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合等により得られたものであり、なかでも重量平均分子量5万～20万のものが好ましい。

【0008】ここで用いるスチレン系単量体（A-1-1）としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、ターシャリーブチルスチレン、 o -ブロムスチレン、 m -ブロムスチレン、 p -ブロムスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン等が挙げられる。なかでもスチレンが好ましい。

【0009】（メタ）アクリル酸は、アクリル酸および/またはメタクリル酸をいい、なかでもメタクリル酸が好ましい。

【0010】（メタ）アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル等のメタクリル酸のエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸のエステル類が挙げられる。なかでもメタクリル酸メチルが好ましい。

【0011】また共重合体（A-1）にはその他の共重合可能な単量体を共重合成分として含むことができるが、その単量体としては、（メタ）アクリロニトリル等のビニルシアン化合物類；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、桂皮酸等の重合性不飽和酸； N -メチルマレイミド、 N -フェニルマレイミド、 N -シク

ロヘキシルマレイミド等のマレイミド類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等に代表される不飽和カルボン酸無水物；アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有不飽和化合物；アリルアミン、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、アミノスチレン等のアミノ基含有不飽和化合物；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系化合物；2-ヒドロキシエチル-アクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシ-2-ブテン等の水酸基含有不飽和化合物などが挙げられる。

【0012】また本発明におけるゴム状重合体（A-2）としては、天然ゴム（NR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム（EPDM）等が挙げられる。これらのゴム状重合体は上記のスチレン系単量体および（メタ）アクリル酸エステル等がグラフト重合されていてもかまわない。

【0013】共重合体（A-1）とゴム状重合体（A-2）は、共重合体（A-1）40～100重量%とゴム状重合体（A-2）0～60重量%の範囲で、単独あるいは混合物として使用される。

【0014】なかでも共重合体または共重合体混合物（A）としては、スチレンとメタクリル酸メチルとからなる共重合体、スチレンとメタクリル酸とからなる共重合体、スチレン、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸とからなる共重合体、ブタジエン系ゴムを含有するゴム変性スチレン・メタクリル酸メチル・メタクリル酸系共重合体が好ましい。

【0015】（A）は、本発明の樹脂組成物中10～97.8重量%範囲で含有される。10重量%未満では耐熱性が不十分であり、97.8重量%を超えると耐衝撃性が不十分となる。

【0016】本発明におけるアクリル系重合体（B）についてさらに詳細に説明する。重合体（B）は、その重量平均分子量が22万～400万の範囲であることが好ましく、メタクリル酸メチル10～95重量%、アクリル酸アルキルエステル5～60重量%、およびこれらと共重合可能な単量体0～50重量%から得られる共重合体であることが好ましい。

【0017】該重合体（B）は、その構成単位にメタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルを必須成分として有している事が好ましい。これらを含まない共重合体は、バンク回りやロールからの剥離性を向上させる効果が少ない。

【0018】ここでアクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸と炭素数1～18のアルキル基とのエステルであり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシ

ル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられる。これらの内アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルを用いるのが好ましい。

【0019】また、重合体（B）を構成する単量体として、必要に応じてメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸アルキルエステルや、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体を導入することが可能である。上記単量体としてはメタクリル酸と炭素数1～18のアルキル基とのエステルであり、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられ、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な単量体としては、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル等の単官能性単量体や、メタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル等の多官能性単量体が挙げられる。

【0020】多官能性単量体を使用する場合には、重合体（B）中に2重量%以下である事が好ましい。

【0021】重合体（B）の製造方法については特に制限は無いが、乳化重合で製造されたものが好ましい。

【0022】重合体（B）の好ましい形態は、重合体（B）がメタクリル酸メチル40～95重量%とアクリル酸アルキルエステル5～60重量%およびこれらと共重合可能な単量体0～30重量%からなる共重合体（B-1）である。メタクリル酸メチルとアクリル酸アルキルエステルの割合については、該重合体（B）の共重合体（混合物）（A）およびグラフト共重合体（C）の加工時の分散性と樹脂組成物のロール上のバンク回りとのバランスを優れたものにするという観点からこの範囲である事が好ましい。また、重量平均分子量については、22万未満であるとバンク回りに対して効果が無く、400万を超えると共重合体（C）の分散性が悪くなる。

【0023】重合体（B）の好ましい別の形態は、以下に記述する3段重合体（共重合体B-2）である。すなわち、重合体（B）が、（a）メタクリル酸メチル80～100重量%および共重合可能な単量体0～20重量%からなる（共）重合体10～45重量部の存在下で、（b）炭素数1～18のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル30～70重量%と炭素数1～18のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル30～70重量%との混合物40～70重量部を重合させて得られる共重合体（a）成分および（b）成分を構成単位とする重合体からなる2段重合体の存在下で、さらに（c）メタクリル酸メチル50～100重量%と該メタクリル酸メチルと共重合可能な単量体0～50重量%からなる単量体（混合物）5～40重量部〔ただし、（a）、（b）および（c）成分の合計量は100重量部〕を重合して得られる重量平均分子量22万～50万

である 3 段重合体 (B-2) である。ここで、炭素数 1~18 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルの例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられる。また、炭素数 1~18 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルとしては、前述のアクリル酸アルキルエステルの例として挙げたものが例示される。以上のような 3 段重合体という形態を持たせることにより、該共重合体 (B) の分散性とロールからの剥離性を高くするという両性能を共に優れたものにすることが可能となる。

【0024】重合体 (B) は、共重合体 (B-1) と共重合体 (B-2) を併用して使用することができる。共重合体 (B-1) はバンク回りを良くする効果が大きく、ロールからの剥離性を良くする効果は共重合体 (B-2) より小さい。また、共重合体 (B-2) はロールからの剥離性を良くする効果が大きく、バンク回りを良くする効果は共重合体 (B-1) より小さい。従って、共重合体 (B-1) と共重合体 (B-2) を併用して使用することは、バンク回りとロールからの剥離性を共に優れたものにすることにより好ましい。

【0025】重合体 (B) は、本発明の樹脂組成物中、0.2~30 重量% の範囲で含有される。重合体 (B) の含有量が 0.2 重量% 未満であると熱可塑性樹脂組成物のバンク回り或いは加熱ロールからの剥離性が劣るため好ましくなく、30 重量% を超えると共重合体 (混合物) (A) およびグラフト共重合体 (C) の性質が損なわれるため好ましく無い。また、重合体 (B) を 2 種以上併用する場合は、それらの合計量を上記範囲内にする必要がある。

【0026】本発明のグラフト共重合体 (C) について説明する。先ずグラフト共重合体 (C) を構成するゴム重合体は、1, 3 ブタジエン 50~100 重量% とこれらと共重合可能なビニル系単量体 0~50 重量% を乳化重合して得られるブタジエン系ゴム重合体である。

【0027】該ゴム重合体の形成に使用されるビニル系単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル塩化ビニリデン、臭化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル等のグリシジル等を有するビニル系単量体等が挙げられる。

【0028】さらに該ビニル系単量体のうち架橋性単量

体としては、これらのものと共重合可能なもので、例えばジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等の芳香族多官能ビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3 ブタンジオールジアクリレート等の多価アルコール、トリメタクリル酸エステルやまたはトリアクリル酸エステル、アクリル酸アリルメタクリル酸アリル等のカルボン酸のアリルエステル、ジアリルフタレート、ジアリルセバケート、トリアリルトリアジン等のジおよびトリアリル化合物等が挙げられる。

【0029】該ビニル系単量体および架橋性単量体は、一種または二種以上を使用することができる。該ゴム重合体の構成成分の組成割合は、上記範囲のものであり、これらの範囲を逸脱すると、本発明の目的を十分達成することができ難くなり好ましくない。またゴム重合体形成の際には必要に応じて、*t*-ブチルメルカプタン等の連鎖移動剤も使用できる。

【0030】これらのジエン系ゴム重合体は、必要に応じて肥大化剤を添加することができる。肥大化剤としては、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩、硫酸、塩酸等の無機酸、酢酸、コハク酸等の有機酸、およびそれらの有機酸無水物、カルボン酸含有高分子ラテックス等が挙げられる。

【0031】本発明を構成するグラフト共重合体 (C) は、上記の構成から成るブタジエン系ゴム重合体ラテックスの存在下に、スチレンおよび (メタ) アクリル酸エステルメチルの少なくとも一種を一段または多段でグラフト重合することによって得ることができる。

【0032】(メタ) アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル等のメタクリル酸のエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸のエステル類が挙げられる。

【0033】スチレン系単量体としては、 α -メチルスチレンならびに各種ハロゲン置換およびアルキル置換スチレン等のスチレン類も含む。

【0034】また、その他の単量体も共重合させることができ、その単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基を有するビニル系単量体および前述の架橋性単量体が挙げられる。

【0035】これらの単量体は単独で、または二種以上を使用する事ができる。

【0036】グラフト重合に使用する単量体または単量体混合物の量は、ブタジエン系ゴム重合体ラテックス 20~90 重量部 (固形分として) に対し、10~80 重量部となる範囲が好ましい。

【0037】グラフト共重合体 (C) は、本発明の樹脂

10

20

30

40

50

組成物中2～90重量%範囲で含有される。2重量%未満では耐衝撃性が不十分であり、90重量%を超えると耐熱性が不十分となる。

【0038】これらの単量体から合成されたグラフト共重合体(C)は、トータルの屈折率を前記組成物である共重合体(混合物)(A)の屈折率(20℃)に対し、±0.01の範囲内にすることにより透明性も良好な組成物とすることができる。

【0039】グラフト重合は、単量体または、単量体混合物を一度に加えて重合してもよく、あるいは単量体または単量体混合物を2回もしくはそれ以上に分割して添加し、グラフト重合を何段かに分けて行うこともできる。このようにグラフト重合を数段に分けて行うことは、グラフト共重合体(C)と、これと混合する共重合体(A)との分散性を制御することを可能とするものである。

【0040】合成方法としてはゴム重合、グラフト重合とともに乳化重合によって合成するが、グラフト共重合体を製造する際の重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、 t -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ベンジルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ化合物等を使用することができる。この他上記化合物と亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、デキストローズ等を組み合わせてレドックス系開始剤として用いることもできる。

【0041】重合は重合開始剤の種類にもよるが40～80℃程度の範囲で適宜行うことができる。また乳化剤としては公知の乳化剤を適宜用いることができる。

【0042】得られたグラフト共重合体は適当な酸化防止剤や添加剤等を加え、あるいは添加せずして噴霧乾燥(直接粉体化)するか、または硫酸、塩酸、リン酸等の酸や塩化カルシウム、塩化ナトリウム等の塩などの凝析剤を適宜使用し凝析し、熱処理して固化した後、脱水、洗浄を経て乾燥し粉末状のグラフト共重合体(C)とされる。

【0043】共重合体(混合物)(A)、グラフト共重合体(C)および重合体(B)の混合方法は特に制限されるものではない。

【0044】これらの樹脂の中で乳化重合にて製造されるものはラテックスの状態で得られる。その為固体にするために種種の手段が用いられている。一般的には酸もしくは塩を用いた急速凝固法により製造された粉体で得ることができる。この粉体の状態でも十分効果を発揮するものであるが、マトリクス樹脂である上記熱可塑性樹脂は通常ビーズ状粒子、もしくはペレットの場合が多

く、粉体をそのまま使用すると分級の可能性が有るので、顆粒状粉体が好ましい。

【0045】顆粒状粉体の製造方法としては、酸もしくは塩による凝固中に溶剤を添加し顆粒状にするもの、酸または塩を用いて緩速条件で凝固させ顆粒状とするもの、高温の気流中にラテックスを噴霧し乾燥させると共に顆粒粒子を製造するスプレードライ法等を用いることができる。

【0046】さらに好ましくはペレット状粒子の使用が挙げられる。

【0047】ペレット状粒子の製造方法としては、押出機を用いる押出造粒法、ロールシートをカットしてキューブ状のペレットを得るロールペレット法、ペレット状のくぼみの付いたブリケットングロールによりペレット化する方法等を用いることができる。この場合、後の成形中の分散性を向上させるためにできるだけ緩く圧縮したペレットにすることが好ましい。

【0048】上記組成物には、必要に応じて各種安定剤を添加することが可能である。安定剤の例としては、ヒンダードフェノール系、フォスファイト系、チオエーテル系の抗酸化剤、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。また安定剤以外にも、各種着色剤、金属石鹸、可塑剤等を添加することができる。これらのうち金属石鹸を添加することによりロールからの剥離性向上効果をより大きく発現することができる。金属石鹸の例としては、ステアリン酸のマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛等の塩が挙げられる。

【0049】さらには目的に応じて、難燃剤、帯電防止剤、抗菌・防かび剤等を配合することができる。難燃剤および難燃助剤の例としては、テトラブロモビスフェノールA、ビス(ジブロモプロピル)テトラブロモビスフェノールA、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモシクロデカン、臭素化ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、末端変性・未変性の臭素化エポキシ系難燃剤(例えば、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルの重合体)、リン酸エステル類(トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェート等)、ハロゲン化リン酸エステル類(トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(ブロモクロプロピル)ホスフェート等)、三酸化アンチモン、臭素化ポリエチレン、テフロン等が挙げられる。帯電防止剤の例としては、アミン系、アンモニウム系、スルホン酸系、ポリオキシエチレン系、ポリエーテル-ポリアミドブロック系等が挙げられる。抗菌・防かび剤の例としては、イミダゾール系、チアゾール系、ニトリル系、ハロアルキル系、ピリジン系等の有機系のものや、銀系、亜鉛系、銅系、チタン系等の無機系のものが例示される。これらのうち、熱的に安定で性能の高い銀系のものを使用するのが好ましい。

銀系の抗菌剤としては、ゼオライト、シリカゲル、リン酸ジルコニウム、リン酸カルシウム、ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、ケイ酸カルシウム等の多孔性構造体に銀、銀イオン、銀錯体、銀化合物を担持させたものが好例として挙げられ、他に、脂肪酸の銀塩、リン酸アルキルエステルの銀塩等が例示される。

【0050】また、本発明の樹脂組成物のシートに石目調やパール調、メタリック調等の外観を持たせるため、着色されたフッ素樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリエステル樹脂・繊維、アラミド樹脂・繊維、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維や、アルミ、ステンレス、銅等の金属粒子・繊維、イリオジン、タルク、マイカ等を添加することも可能である。

【0051】本発明のカレンダー加工用樹脂組成物は、通常のカレンダー加工法によって、シート状の成形品に加工される。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、この実施例によって本発明はなんら制限されるものではない。また、実施例中の「部」は、「重量部」を、「%」は「重量%」を表すものとする。 *

ポリブタジエン・ラテックス（固形分＝52%）
スチレン
メタクリル酸メチル
メタクリル酸
過硫酸カリウム
tert-ドデシルメルカプタン
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
蒸留水

この反応器に窒素ガスを導入し、攪拌下に70℃まで昇温して同温度に達した時点から、7部のメタクリル酸を3時間に亘って連続的に添加し、さらに同温度で2時間乳化重合させて反応を完結せしめた。

【0055】かくして得られた共重合体ラテックスの固形分に対して2.5%となるように調整された塩化カルシウムの10%水溶液を加えて、攪拌下に110～130℃なる範囲で凝固させ、しかる後乾燥せしめて粉末状の樹脂A-2を得た。（屈折率（20℃）：1.537）

アセトン可溶分の重量平均分子量は、70,000であった。

【0056】（アクリル系重合体（B）の合成）

（共重合体B-1の合成）攪拌機および還流冷却器付き反応器にメタクリル酸メチル80部、アクリル酸ブチル20部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、およびイオン交換水200部の混合物を仕込み、器内を窒素で置換した後、攪拌しながら65℃に昇温した。窒素雰囲気下、65℃にて4時間攪拌を続けることにより重合反応を完結させ

* 【0053】（参考例）（スチレン／アクリル系共重合体（A）の合成）

A-1の合成

攪拌機付きオートクレーブに、200部の蒸留水を仕込み、さらに懸濁安定剤としての部分けん化ポリビニルアルコールの1部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの0.005部を加えて溶解させ、次いで40部のスチレン、60部のメタクリル酸メチル、0.2部のペルオキシヘキサヒドロテレフタル酸ジ-tert-ブチルおよび0.1部の過安息香酸-tert-ブチルを順次仕込んで、回転数400rpmで攪拌させつつ90℃に昇温して10時間に亘って懸濁重合させ、さらに120℃で3時間反応を続行しめた。かくして得られた粒状の共重合樹脂を洗浄し、脱水し、乾燥せしめて目的のスチレン・メタクリル酸メチル樹脂A-1を得た。（重量平均分子量：120,000、屈折率（20℃）：1.530）

A-2の合成

A-1と同様の反応器を用い、これに下記の物質を仕込んだ。

【0054】

38.5部
40部
35部
5部
0.2部
0.008部
0.8部
200部

た。得られたラテックスを塩化アルミニウム水溶液で凝固し、洗浄、乾燥する事により粉末の共重合体（B-1）が得られた。（重量平均分子量：3,500,000）

（共重合体B-2の合成）攪拌機および還流冷却器付き反応器にイオン交換水280部、アルケニルコハク酸カリウム1.5部、過硫酸アンモニウム2部、メチルメタクリレート25部、およびn-オクチルメルカプタン0.05部を仕込み、容器内を窒素で置換した後、攪拌下で65℃に昇温し2時間加熱攪拌した。続いてn-ブチルメタクリレート25部、n-ブチルアクリレート25部、およびn-オクチルメルカプタン0.5部の混合物を1時間かかって滴下し、添加終了後、さらに2時間攪拌した。しかる後、この反応系にメチルメタクリレート25部、n-オクチルメルカプタン0.03部の混合物を30分かかって添加し、さらに2時間攪拌し、重合を終了しB-2のラテックスを得た。攪拌機の付いた反応器にイオン交換水600部および硫酸3部を仕込み50℃に加温し、攪拌しながら5分かけてB-2のラテックスを投入し、投入後95℃まで昇温し5分間保持した

後、濾過、洗浄、乾燥しB-2粉体を得た。(重量平均* *分子量:250,000)

(グラフト共重合体Cの合成)

(1) ブタジエン系ゴム重合体ラテックスの合成

1,3ブタジエン(Bd)	75部
スチレン(St)	25部
t-ドデシルメルカプタン(t-DM)	0.5部
ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド	0.4部
ピロリン酸ソーダ	1.5部
硫酸第一鉄	0.02部
デキストローズ	1部
オレイン酸カリウム	3部
脱イオン水	150部

上記組成の各仕込成分を、耐圧オートクレーブ中に仕込み、攪拌しながら50℃で15時間反応させて、ブタジエン系ゴム重合体ラテックス(a)を製造した。

【0057】(2) グラフト共重合体樹脂(C)の合成

上記ブタジエン系ゴム重合体ラテックスを65部(固形分として)フラスコに仕込み、窒素置換した後NaHCO₃ 1.2部を10%の水溶液にして添加し、30分間攪拌させた。オレイン酸カリウム1部を7%水溶液として添加し安定化した後、ロンガリット0.6部を添加し、内温を70℃に保持して、以下の組成の単量体混合物35部をグラフト重合した。全グラフト単量体混合物を100重量部として、グラフト1段目としてメタクリル酸メチル40部、アクリル酸エチル5部、およびターシャリーブチルハイドロパーオキサイド(t-BH) 0.1部の単量体混合物を1時間かけて滴下し、攪拌したまま2時間重合した。その後グラフト2段目としてス※

※チレン40部およびt-BH0.1部の混合物を1時間かけて滴下し、攪拌したまま2時間重合した。さらにグラフト3段目としてメタクリル酸メチル15部およびt-BH0.05部の単量体混合物を1時間かけて滴下し、攪拌したまま2時間重合しグラフト重合体ラテックスを得た。

【0058】得られたグラフト共重合体ラテックスにBHT(住友化学工業製 安定剤)を0.5部添加した後、0.2%の硫酸水溶液を添加し凝析させ、90℃で熱処理固化した。その後凝固物を温水で洗浄し、さらに乾燥してグラフト共重合体(C)粉末を得た。(屈折率(20℃):1.537)

(比較例および実施例) 参考例で得られた各組成物をミキサーを用いて混合し、以下の評価を行った。組成および評価結果を表1に記載した。

【0059】

【表1】

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
組成															
A-1	90	70	50	20	70	60	60	70	70	70	100	70	95	—	—
A-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—	100	—
B-1	4	4	4	4	2	14	4	4	—	4	—	—	4	—	—
B-2	1	1	1	1	3	1	11	—	5	1	—	—	1	—	—
C	5	25	45	75	25	25	25	25	25	25	—	30	—	—	100
ステアリン酸マグネシウム	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
物性評価結果															
透明性(HAZE) [%]	3	4	4	6	4	5	6	4	4	8	1	4	1	4	4
アイゾット衝撃強度 [kg.cm/cm ²]	2.3	3.5	5.8	8.7	3.2	3.6	3.5	3.5	3.2	9.2	1.0	3.6	1.1	3.4	10.2
降伏強度 [kg/cm ²]	670	480	410	260	470	480	470	480	470	340	740	490	730	520	220
曲げ強度 [kg/cm ²]	940	680	550	440	680	650	660	680	670	480	970	680	970	700	360
熱変形温度 [°C]	80	74	71	56	74	74	74	74	74	63	85	74	84	75	52
成形性評価結果															
バンク回り	4	4	4	4	3	5	4	4	3	4	2	2	4	2	1
ロール剥離性	4	4	4	4	5	4	5	4	5	4	1	1	4	1	4
シート外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	△	×

【0060】(評価方法)

・透明性

ロール混練温度190℃で5分間混練し、200℃でプレス成形した厚さ1mmのシートを、ASTM D-1 50

003に準じてHAZE値を測定した。

【0061】・アイゾット衝撃強度

ロール混練温度190℃で5分間混練し、200℃でプレス成形したシートを、ASTM D-256に準じて

測定した。

【0062】・降伏強度

ロール混練温度190℃で5分間混練し、200℃でプレス成形したシートを、STM D-638に準じて測定した。

【0063】・曲げ強度

ロール混練温度190℃で5分間混練し、200℃でプレス成形したシートを、ASTM D-790に準じて測定した。

【0064】・熱変形温度

熱可塑性樹脂を6.4×12.7×127mmの試片に成形し、ASTM D-648の試験法により、荷重18.5kgf/cm²の条件で測定した。

【0065】・バンク回り

8インチロールを用い、熱可塑性樹脂組成物300gを、ロール混練温度190℃、ロール回転数14×16rpm、ロール間隔0.8mmにてロールを回転させ、ロール上のバンクの状態を観察した。評価は5段階法を用い、5はバンクが棒状で滑らかに回転しバンク回りが良いことを、1はバンクが波打ち空気を巻き込んでバンク回りが悪いことを表す。数字が5に近いほどバンク回り良く外観の良いシートが得られることを示す。

【0066】・ロールからの剥離性

(8)

特開平11-286586

14

* 8インチロールを用い、熱可塑性樹脂組成物300gを、ロール混練温度190℃、ロール回転数14×17rpm、ロール間隔0.3mmにて混練し、5分後にロール表面からの剥離性を評価した。評価は5段階法を用い、5が剥離性最高で1が剥離性最低、数値が5に近いほどロールからの剥離性が良くなることを示す。

【0067】・シート外観

ロールからの剥離性の評価と同じ操作を行い、ロールから剥離したシートを2枚の鉄板で挟み荷重下冷却する事によりシート状成型品を得た。このシート状成型品の表面外観を評価した。評価の表記を以下に示す。

【0068】○： 平滑で外観が良好

△： 少し表面が肌荒れあるいは流れ模様が見られる

×： 表面の肌荒れあるいは流れ模様がひどく外観が悪い

【0069】

【発明の効果】 スチレン／（メタ）アクリル酸エステル系樹脂に特定の重量平均分子量を有するアクリル系重合体、および特定組成のグラフトゴム共重合体を配合することにより、それらの優れた性能を損なうことなくバンク回りや加熱ロールからの剥離性を高め、これまで困難であったカレンダー加工でのシート状物の成形を可能にすることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// B29K 55:00
B29L 7:00

識別記号

F I

(72)発明者 上田 和雄
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京技術・情報センター
内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-286586

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl. C08L 25/08
B29C 43/24
C08L 33/08
C08L 33/10
C08L 51/04
// B29K 55:00
B29L 7:00

(21)Application number : 10-091718

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1998

(72)Inventor : OSUGA MASAHIRO
TAKEI SEIJI
UEDA KAZUO

(54) RESIN COMPOSITION FOR CALENDERING AND SHEETLIKE MOLDED PRODUCT THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition suitable for calendering by mixing a styrene-(meth) acrylate-based copolymer with an acrylic polymer and a specific grafted rubber copolymer.

SOLUTION: This resin composition comprises (A) 10-97.8 wt.% of a copolymer composed of (i) 40-100 wt.% of a copolymer having $(5-20) \times 10^4$ weight-average molecular weight and obtained by copolymerizing a styrenic monomer with at least one kind of (meth)acrylic acid and (meth)acrylate and (ii) 0-60 wt.% of a rubbery polymer or its mixture, (B) 0.2-30 wt.% of an acrylic polymer having $(22-400) \times 10^4$ weight-average molecular weight and (C) 2-90 wt.% of a grafted rubber copolymer obtained by graft polymerizing (iii) a rubbery (co)polymer mainly composed of a conjugate diene-based unit with (iv) at least one kind of a styrenic monomer and (meth)acrylate. Preferably, a styrene-methyl methacrylate copolymer, or the like, is used as the component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]